



TITLE:

銀を主成分とするアルミニウム・ 銀合金に関する研究(續報)

AUTHOR(S):

小藤, 甫; 中村, 定

CITATION:

小藤, 甫 ...[et al]. 銀を主成分とするアルミニウム・銀合金に関する研究
(續報). 化学研究所講演集 1938, 8: 79-89

ISSUE DATE:

1938-07

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/73630>

RIGHT:

銀を主成分とするアルミニウム・銀合金に 關する研究（續 報）

小 藤 甫
中 村 定

緒 言

1905 年 Petrenko¹⁾ が本合金系の状態圖を發表して以來、之が研究は永い間行はれなかつた。處が二十數年後に至り Westgren & Bradley,²⁾ Hoar & Rowntree,³⁾ Phelps & Davey⁴⁾ 等の諸氏が相亞いで本合金系の銀側に於ける状態圖の研究に着手したのである。然し乍ら之等の研究は總て 600°C 乃至 450°C 以上の場合のみを取扱い 450°C 以下の状態に就ては論及して居ない。宇野氏及び著者の一人⁵⁾ は 400°C 附近に新變態ある事を始めて認め且、熱處理中に起る異常現象に就いても研究し、或る成分範圍の合金に於ては著しき焼戻硬化性を發揮する事を發見して居る。同年 Ageew & Shoyket⁶⁾ は本合金系の銀側に於ける状態圖を發表した。續いて大日方及び荻谷兩氏⁷⁾ の研究が報告せられた。

今上記各著者に依つて研究せられた結果を総合的に一つの圖に纏めると第 1 圖の如くなる。抑も本研究等者は既述の宇野氏及び著者の一人の發見した、本合金の焼戻硬化性に關し、其の硬化機構の研究に當つて銀側に於ける状態圖の再検討を必要とした爲響の研究に引續いて之に着手した。恰も研究半ばにして前記大日方及び荻谷兩氏の研究が發表されたのであるが、本研究者の得た状態圖は大體に於ては之等兩氏の結果とよく一致して居るが部分的には相異した點も認められたのである。第 2 圖は本研究等者が示差熱膨縮變化、示差熱理變化、顯微鏡組織變化並に X 線的研究の結果得た本合金系の銀側の状態圖である。以上の中、示差熱膨縮變化、示差

1) G.I. Petrenko : Z. Anorg. Chem., **46** (1905), 47.

2) A. F. Westgren, A. J. Bradley : Phil. Mag. and J. Sci., **6** (1928), 280.

3) T. P. Hoar, R. K. Rowntree : J. Inst. Met., **45** (1931), 119.

4) R. T. Phelps, W. P. Davey : J. Inst. Met. Div., 234 (1932).

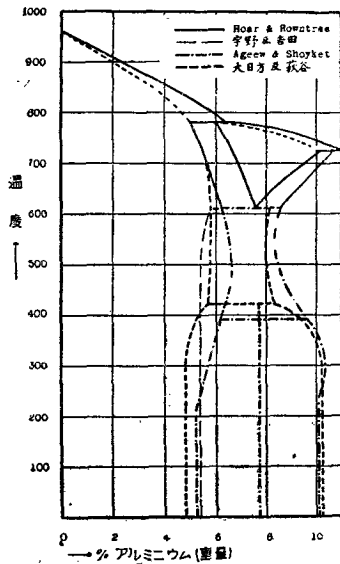
5) 宇野傳三, 吉田定 (改姓中村定) : 化學研究所講演集, **3** (1933), 1,

工業化學雜誌, **36** (1933), 503, 特許公報 (1933).

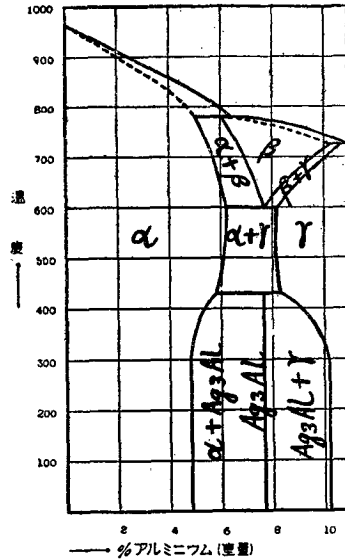
6) N. Ageew, D. Shoyket : J. Inst. Met., **52** (1933), 119.

7) 大日方一司, 荻谷正巳 : 金屬の研究, **12** (1935), 419.

第 1 圖



第 2 圖



熱理變化及び顯微鏡組織變化等に関しては前報として詳細發表⁸⁾したから、茲では嚮に當所講演會に於て續報⁹⁾として發表したX線的研究結果に關し専ら報告する事にした。尤も之に關聯ある顯微鏡組織變化の一部は之を再述する事にしたのである。

實 驗 の 部

1. 試 料 先づ、純度* 99.95% の銀を黒鉛坩堝中の食鹽の融液中に沈下せしめて熔融し、之に、純度* 99.8% の計算量のアルミニウムを添加し、よく攪拌合金せしめ、食鹽の融液層を流し出したる後鐵製鑄型に鑄造した。試料の分析は Gay-Lussac 法に依り銀の方を分析して決定した。今その結果を掲げると第 1 表の通りである。次に便宜上本研究に於て使用された各試料の成分及び熱處理法を第 2 表に纏めて掲げる事にした。

2. 結 晶 組 織

既に發表¹⁰⁾した通り本合金の顯微鏡組織の中 550°C より焼入した所謂 $\alpha+\gamma$ 相に相當する場合に於ては各組織相互間には極めて特異な關係を示して居るのである。今寫眞第 I 版, 1, 2, 3 及び 4 に再録せる如く Al 6.48% (1), 及び Al 6.85% (2) に於ては狀態圖の指示する様

8) 日本化學會關西支部例會發表 (昭和十一年十一月)

9) 化研秋季講演會發表 (昭和十一年十二月)

但し此の兩報告とも 刊行を急いだ關係上既に日本化學會誌に登載されたから従つて續報の部分のみは茲では再録になる事を特に斷つて置きたい。

* 純度 99.999% の純銀及び純度 99.996% の純アルミニウムを使用した研究結果は次の機會に報告する考へである。

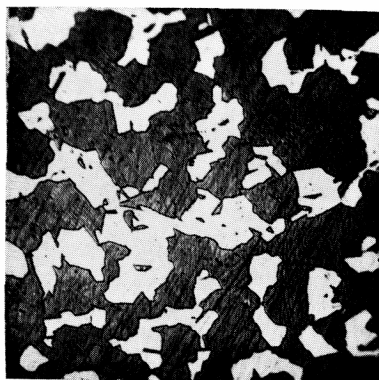
10) 前 出

第1表 試料の分析	
秤量値 銀 (%)	分析値 銀 (%)
95.50	95.34
95.00	95.10
94.50	94.58
94.00	93.87
93.50	93.52
93.00	93.15
92.35	92.60
92.00	92.26
91.90	92.01
91.70	91.94
91.50	91.85
91.00	91.16
90.50	90.73
90.00	90.00
88.89	89.08

第2表 試料の成分及び熱處理		
試料番號	成分(%Al)	熱處理法
No. 1	純銀	爐中放冷
No. 2	5.42	5日間 300°C に於て焼鈍後焼入
No. 3	〃	〃 550°C 〃 〃
No. 4	6.13	〃 〃 〃 〃
No. 5	6.48	〃 300°C 〃 〃
No. 6	〃	〃 550°C 〃 〃
No. 7	〃	10時間 750°C 〃 〃
No. 8	6.85	5日間 550°C 〃 〃
No. 9	〃	10時間 750°C 〃 〃
No. 10	7.40	700°C 焼入後100分間140°C 焼戻
No. 11	〃	5日間 300°C に於て焼鈍後焼入
No. 12	〃	〃 550°C 〃 〃
No. 13	〃	10時間 750°C 〃 〃
No. 14	7.80	5日間 550°C 〃 〃
No. 15	7.99	〃 300°C 〃 〃
No. 16	〃	〃 550°C 〃 〃
No. 17	8.15	〃 〃 〃 〃
No. 18	8.84	〃 〃 〃 〃
No. 19	〃	10時間 730°C 〃 〃
No. 20	10.00	5日間 300°C 〃 〃
No. 21	10.92	〃 550°C 〃 〃

寫眞第I版

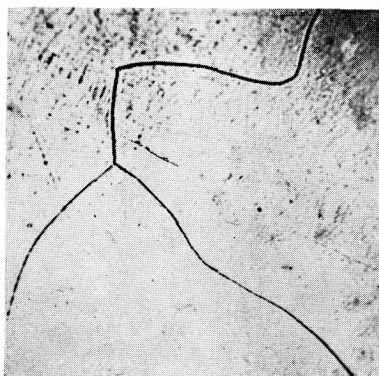
(1) No. 6



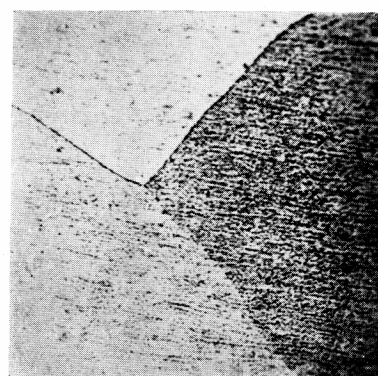
(2) No. 8



(3) No. 12



(4) No. 14



に組織寫眞に於ても明かに二相組織を示して居るが、Al 7.40% (3) 及び Al 7.8% (4) は状態圖より考へれば明かに二相組織を示さねばならないにも拘らず、之等組織寫眞の如く單相組織を現はし且つ極めて大きな結晶子より成つて居るのである。

之等の事柄は一般の擬共晶組織の場合と比較する時極めて特異な現象と謂はねばならん。

茲に於て本研究にありては之等試料の該状態、即ち 550°C に於ける結晶組織の調査を試みた。即ち、之等の場合に於ける Laue 映像を撮り微結晶の大きさが果して上記顯微鏡組織の場合と相符合するものなりや否やを確めたのである。今便宜上、各鑄造試料の縦軸に平行及び直角に夫々、厚さ約 3 耗の薄板二種を截り取り、之等を其厚さが約 0.1 耗になるまで濃硝酸にて腐蝕して、表面の機械的歪曲を除去した。

斯くして得た薄板の表面に垂直に Mo 對陰極から放射せられた細い不均質 X 線線束を衝てると二種の干涉圖形が得られる。而して、其の一つは鑄造試料の縦軸に平行に、又、他の一つはこれに直角に X 線が投射した場合に對應するものなるは言ふまでもない。

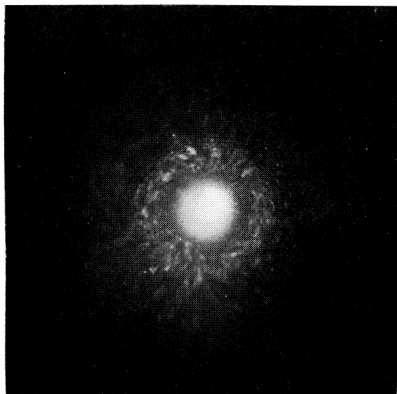
本研究に於て同一組成の試料から撮つた圖形には、前者即ち、縦投射によるものたると、後者即ち、横投射に依るものたるとを問はず、本質的な差異が無かつたので、縦投射による干涉圖形のみを掲げ、横投射に依る干涉圖形は茲には之を省略する事にした。

之等の干涉圖形から、試料の結晶組織を査べて見ると次の通りである、今 Al 6.48%, 7.40% 及び 7.99% なる 3 種の試料を夫々 550°C から急冷して、所謂 $\alpha + (\alpha + \gamma)$, $\alpha + \gamma$, $(\alpha + \gamma) + \gamma$ 等の状態となれるものを採り、其の干涉圖形を調査した處寫眞第Ⅱ版, 1, 2, 及び 3 の如き結果が得られた。即ち Al 6.48% を含有する試料から生じた干涉圖形 (1) は、幾つかの Debye-Hull 環と無數の Laue 斑點とが重合して現はれ、試料は小さい微結晶が殆んど無秩序に集積したものと見做す事が出来る。然るに Al 7.40% 及び 7.99% を含有する場合の干涉圖形 (2) 及び (3) は孰れも大なる Laue 斑點のみよりなり、試料は大きな晶粒よりなる事を示して居る。斯くの如く試料の成分に依り結晶組織に差異を生ずるのは、或は、 β 相に於ける状態の相違に基くのではあるまいかと思惟し、 β 相より焼入せる三種の試料即ち Al 6.48%, 7.40% 及び 8.84% 等の干涉圖形を撮つて見たが、寫眞第Ⅱ版, 4, 5 及び 6 に見る如く、何れも相似たる結晶組織を示し、多少延びた Laue 斑點の不規則な聚合であつて、軽度の纖維的な性質を帯びた比較的大きな晶粒よりなれる事が判明した。従つて前述の結晶組織 (1) と (2) 或は (3) との差異は β 相に於ける状態の相異に依る影響でない事が明かにされた譯である。

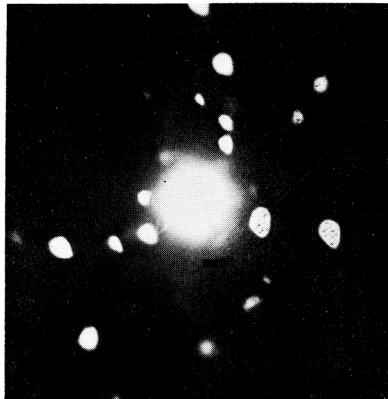
以上、X 線で査察した處を綜合すると 550°C に於ける $\alpha + (\alpha + \gamma)$, $\alpha + \gamma$, $(\alpha + \gamma) + \gamma$ 間の結晶組織相互の關係は顯微鏡で檢べた組織の相互關係と大體一致してゐる事が判つた。

寫 眞 第 Ⅰ 版

(1) No. 10



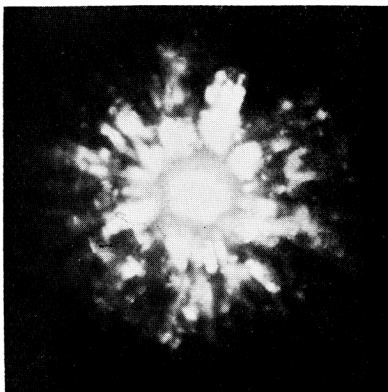
(2) No. 12



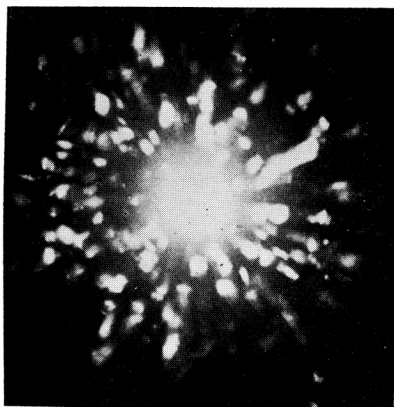
(3) No. 16



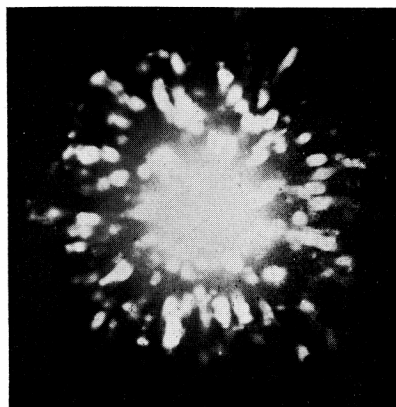
(4) No. 7



(5) No. 13



(6) No. 19



3. 結 晶 構 造

之に關しては先づ單色 X 線 MoK α を用ひて粉末結晶法に據る査察を行つた。寫眞第 Ⅲ 版, 2 ~ 6 は斯くして得た, 300°C にて 5 日間焼鈍後焼入せる試料の粉末 X 線寫眞である。圖に於て, Al 7.40% を含有する試料から得た粉末 X 線寫眞 (5) は化合物 Ag₃Al からの廻折線を示すものであつて, 各線の位置並に強さから計算した結果, 第 3 表に示す如く Ag₃Al は β -Mn 型格子に屬し, その格子常數の値は $a=6.91^{\circ}\text{\AA}$ で Westgren 及び Bradley 兩氏¹¹⁾の結果とよく一致する事が判つた。

第 3 表 Ag₃Al の X 線 に 依 る 結 晶 分 析

(700°C に於て 1 時間加熱し, 300°C まで徐冷して同溫度に於て 5 日間焼鈍後焼入せる試料)

I	$h\ k\ l$	$\sum h^2$	$\sin^2 \theta$	$\frac{\sin^2 \theta}{\sum h^2}$
最 強	300} 221}	9	0.02367	0.002630
強	310	10	0.02639	0.002639
中	311	11	0.02897	0.002634
中	321	14	0.03684	0.002631
強	330	18	0.04709	0.002617
強	420	20	0.05279	0.002640
強	431} 510}	26	0.06830	0.002627
強	432} 520}	29	0.07675	0.002647

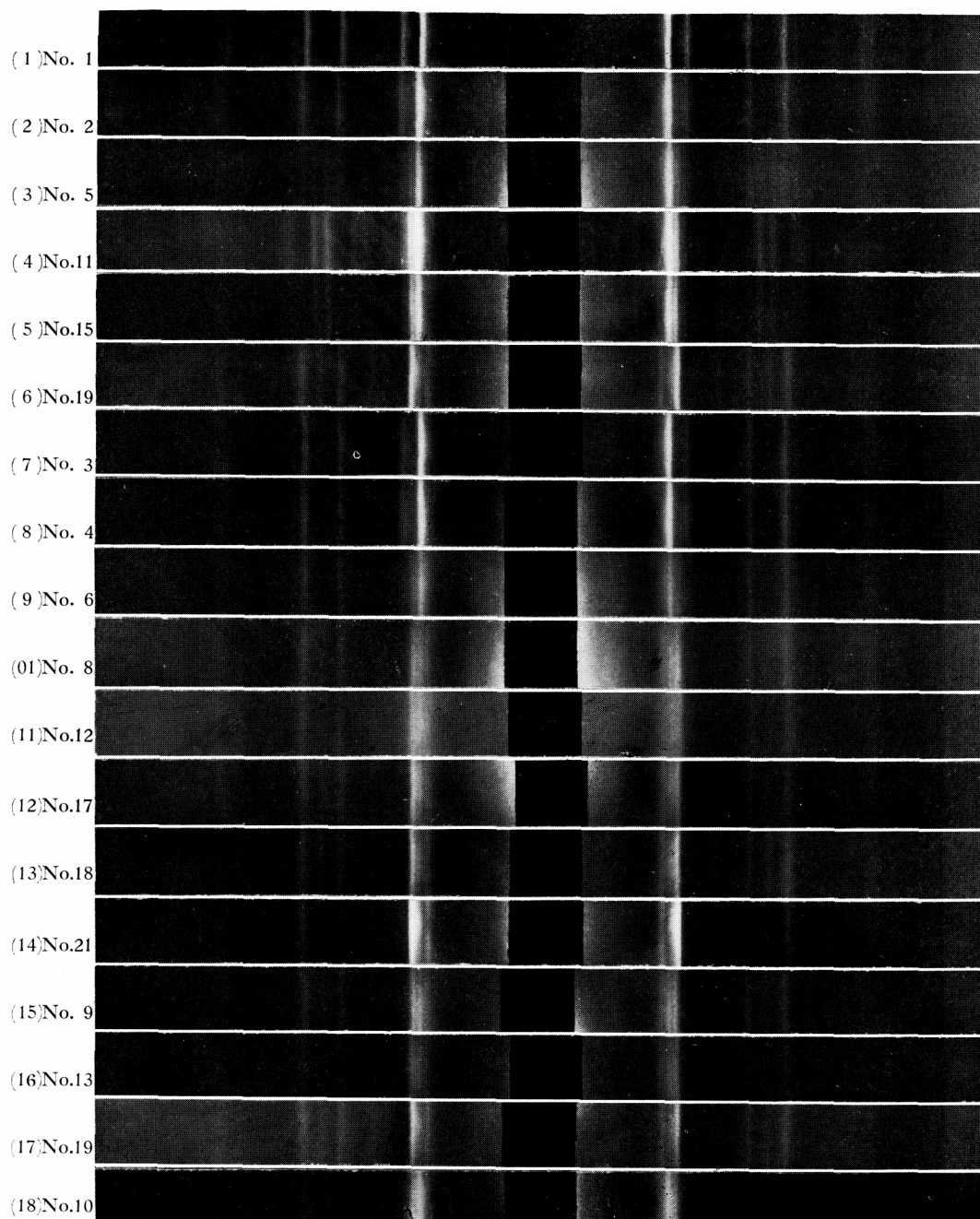
$$\text{平 均 } \frac{\sin^2 \theta}{\sum h^2} = 0.002633, \quad a = \frac{\lambda}{2} \sqrt{\frac{\sin^2 \theta}{\sum h^2}} = 6.91^{\circ}\text{\AA}$$

尙 Al 5.42% より成る試料の粉末 X 線寫眞 (2) は面心立方格子に屬する α 相の反射線より成り, Al 6.48% (3) のものは $\alpha + \text{Ag}_3\text{Al}$ 兩相の反射線よりなつて居る。又 Al 7.99% では寫眞 (5) の如く $\text{Ag}_3\text{Al} + \gamma$ 兩相の反射線よりなり, Al 10.00% の場合は γ 相のみの反射線よりなる事が判る。上記の結果から, 300°C に於ける各相の境界, 即ち $\alpha/\alpha + \text{Ag}_3\text{Al}$ 並に $\text{Ag}_3\text{Al} + \gamma/\gamma$ の境界は大體窺知出來たのである。尙之等に關する精密な斷定を行ふには前述の充分なる焼鈍後に於ける鏡査の結果に依つた。

次に, 第 4 表は 700°C にて 1 時間加熱し, 550°C まで徐冷して同溫度にて 5 日間焼鈍後焼

11) 前 出

寫 眞 第 Ⅲ 版



入した試料の X 線に依る結晶分析の結果を掲げたもので、表には各相反射線の相対的強さを示した。

第 4 表 X 線に依る結晶分析
(700°C に於て 1 時間加熱し, 550°C まで徐冷)
(して同温度にて 5 日間焼鈍後焼入せる試料)

アルミニウム %	反 射 線 の 相 対 的 強 さ	
	α 相	γ 相
3.16	最 強	な し
4.90	〃	〃
5.42	〃	〃
6.13	〃	〃
6.48	中	中
6.85	弱	強
7.40	〃	〃
7.74	最 弱	〃
7.99	〃	〃
8.06	〃	最 強
8.15	な し	〃
8.84	〃	〃
10.00	〃	〃
10.92	〃	〃

寫眞第Ⅲ版, (7)~(14) はこれ等の粉末 X 線寫眞の一部である。而して, 550°C に於ける $\alpha/\alpha+\gamma$ 境界線の決定は主として鏡査法に依りたるも, 上述の X 線に依る結晶分析の結果に見るも, α の格子常數は Al % の増加と共に徐々に減少し, Al 6.13% 附近より其の變化は消滅して一定の値を取り, 斯くして $\alpha/\alpha+\gamma$ 境界線は Al 6.13% となる。

又, Al 10.92% を含有する試料の粉末 X 線寫眞は γ 相の反射線のみから成り, 而して, この γ 相は Hull の graphical chart に依り軸率 $C=1.61$, $a=2.867 \text{ \AA}$

なる六方晶型稠密格子なる事を確め, 更に Al % の減少と共に C は漸次増加し, Al 8.15% 附近より一定の値となり, この時の C の値は 1.625 で $a=2.865 \text{ \AA}$ である事が判つた。従つて $\alpha+\gamma/\gamma$ 境界線は Al 8.2% と決定した。

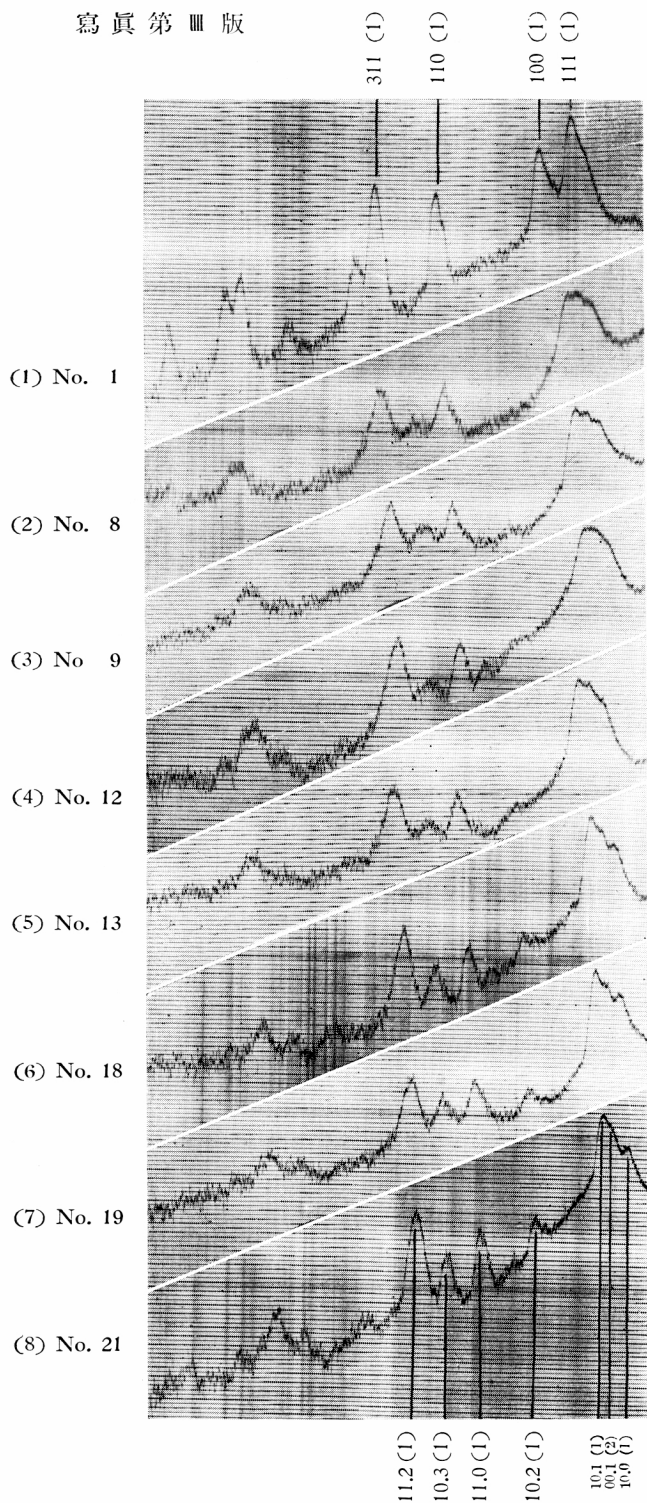
大日方氏¹²⁾ 等の研究の如く, β 相は焼入により之を常温に過冷し難く, 従つて β 相の本質は高温カメラを用ひられたる前記大日方氏等の研究結果が正しい譯である。

然し乍ら, 焼入試料につき, 曩に大日方及び荻谷兩氏¹³⁾ の報告せらるる如く, β 相の範囲内から焼入せる試料から撮つた粉末 X 線寫眞が, 常に γ 相に屬する反射線のみから成立つて居るや否やを確めるため, 先づ Al 6.85%, 7.40% 及び 8.84% を含有する合金を夫々 750°C 及び 730°C から 0°C の氷水中に焼入せる試料の粉末 X 線寫眞を撮つて見た。即ち寫眞第Ⅲ版, 15, 16 及び 17 は之等焼入試料の粉末 X 線寫眞である。之等の粉末 X 線寫眞は 550°C より焼入せる試料から撮つた粉末 X 線寫眞と全く同様にして, 夫々 $\alpha+\gamma$ 兩相或は γ 相よりの反射線から成つて居る。

此の兩反射線は大部分重合せる爲一見識別困難なるも Micro-photometer に依り Photometry

12) 13) 前 出

寫眞第Ⅲ版



curve を撮つて見ると寫眞第Ⅲ版の如き結果を得たのである。

寫眞(1)は Ag の場合で右側より左へ順次に 111 (1), 100 (1), 110 (1), 311 (1), 111 (2), 100 (2)……等の indices の反射線に相當する處に curve の山が現れて居る。而して α 混晶の範圍内に於ては其の反射線は之と全く相似である事は勿論である。又寫眞(6)~(8)の如く γ 相に屬する試料に於ては右側より左へ順次に 10.0 (1), 00.1 (2), 10.1 (1), 10.2 (1), 11.0 (1), 10.3 (1), 11.2 (1), 20.3 (1)・・・なる反射線に相當する處に夫々山が現れて居る。

然るに 550°C より焼入した $\alpha + \gamma$ に相當する組成のものに於ては、寫眞(2)及び(4)に見る如く、 α 相の 111 (1) と γ 相の 00.1 (2) とが重合し、又 α 相の 110 (1) と γ 相の 11.0 (1) とが重り合つて現れ、之等の反射線に相當する山が高くなつて居るが外見上は γ 相のみの場合と甚だ類似して居る。次に寫眞(3)及び(5)の如く β 相の範圍より焼入れせるものは、上記の寫眞(2)及び(4)の場

合と全く相似た curve を示して居る。従つて之等の寫眞も γ 相のみより成れる試料と酷似しては居るが仔細に比較すると 550°C より焼入せる場合と同様 $\alpha + \gamma$ 相より成つて居る事が明かとなつた。従つて Al 6.85% 及び 7.40% を含有する試料の粉末 X 線寫眞は何れも前述の大日方氏等の所論に反し、 α 及び γ 兩相の反射線から成る事が明瞭である。上記の結果は、不十分な焼入に基因するものではあるまいかと思ひ、更に Al 6.85% 及び 7.40% を含有する合金を夫々 750°C から dry-ice 及び alcohol の混合物からなる寒劑にて、凝固點附近まで冷却せる水銀中に焼入せる試料の粉末 X 線寫眞並にその Photometry curve を撮つて見たが、やはり水中焼入の場合と全く相等しい反射線を示した。

以上の實驗結果から、大日方氏等の力説せらるゝ如く、 β 相は焼入により全部 γ 格子型に變化するものとは限らないで、組成に依り或は $\alpha + \gamma$ 或は γ に變化する事が判つた。

尚、寫眞第 III 版、(18) は Al 7.40% の合金を 700°C から焼入したものを油槽中にて 100 分間 140°C にて焼戻せる試料から撮つた粉末 X 線寫眞である。寫眞より明かなる如く、試料は α 及び γ 相の反射線並に化合物 Ag_3Al の反射線から成る事が明瞭である。従つて β 相の範圍から焼入せる合金は 140°C の焼戻によりて、既に化合物 Ag_3Al を生成するものと見做さねばならぬ。

斯くて本研究者等の上記實驗結果を纏めると前掲第 1 圖の如き狀態圖が得られた譯である。

3) 焼 戻 硬 化

最後に、本合金系の 200°C 附近に於ける焼戻硬化現象に關する機構につき論じて見やう。

Petrenko¹⁴⁾ 及び其他の人々は 450°C 以下の變化は認めなかつたが宇野氏並に本研究者の一人¹⁵⁾ が行つた研究に依ると、Al 5.8%~8.2% の組成の範圍内で 450°C 以上から焼入した試料を焼戻する際には 200°C 附近に於て、熱理分析曲線並に熱膨縮曲線に異常なる變化が起り、それと共に硬度も亦、著しく増大する事が發見せられて居る。然し Al 5.8% 以下或は Al 8.2% 以上の場合には、斯る變化が餘り著しく認められなかつた。此の 2 つの場合に於ける變化の差異も狀態圖から見ると、前者の場合は試料の組成に従ひ、夫々 $\alpha + \gamma \rightarrow \alpha + \text{Ag}_3\text{Al}$, $\alpha + \gamma \rightarrow \text{Ag}_3\text{Al}$ 或は $\alpha + \gamma \rightarrow \text{Ag}_3\text{Al} + \gamma$ なる Metatectic reaction が 200°C 附近で急激に起り、容易に Ag_3Al を生成するが、後者の場合は $\alpha \rightarrow \text{Ag}_3\text{Al}$ 或は $\gamma \rightarrow \text{Ag}_3\text{Al}$ なる析出反應に依り Ag_3Al が辛じて生成するに過ぎぬものと解せられる。若し β 相の範圍内から焼入する際 $\beta \rightarrow \gamma$ なる反應を假定すると今述べた狀態圖から導かれる見解が此の場合成立せず、従

14) 前 出

15) 前 出

つて前述の如き2つの變化の差異は更に複雑な原因を有するものと見做さねばならぬ。併し乍ら、本研究に於けるX線に依る結晶分析では $\beta \rightarrow \alpha + \gamma$ となり、即ち状態圖に示す所と一致する結果が得られたので、斯る差異の原因も明瞭であり、従つて $\beta \rightarrow \gamma$ なる反應は考へ難い。

結 論

1. 示差熱膨縮曲線¹⁶⁾、示差熱理分析¹⁷⁾並に鏡査法、又本續報に於けるX線に依る結晶組織並に結晶分析等の諸研究結果に依りアルミニウム・銀合金系の銀側に於ける平衡状態圖を決定した。即ち、 $\beta \rightarrow \alpha + \gamma$ なる擬共晶溫度は600°C、 $\alpha + \gamma \rightarrow \text{Ag}_3\text{Al}$ なるMetatectic reactionは430°Cに起り、尙、 $\alpha/\alpha + \gamma$ 及び $\alpha/\alpha + \text{Ag}_3\text{Al}$ の境界は500°C: 6.2% Al, 430°C: 5.7% Al, 380°C: *5.3% Al, 300°C: *4.8% Al, 又 $\alpha + \gamma/\gamma$ 及び $\text{Ag}_3\text{Al} + \gamma/\gamma$ の境界は550°C: 8.2% Al, 430°C: 8.3% Al, 380°C: *9.5% Al, 300°C: *10.2% Alとなつた。

2. 擬共晶附近及びそれ以上のAlを含有する試料に於ては顯微鏡組織も結晶組織も等しく大きな結晶子より成る事を示すのみにて α 相と γ 相とを區別する事が不可能であるが、結晶構造に依り $\alpha + \gamma$ なる二相の共存する擬共晶なる事を確めた。

3. 粉末X線寫眞及び其のPhotometry curveより β 相から焼入せる場合の焼戻硬化機構を明かにし、 β 相より焼入せる試料を焼戻する時は、 $\alpha + \gamma \rightarrow \text{Ag}_3\text{Al}$ なる反應が起ると考察した。

又 Ag_3Al に近き組成の試料を低温に於て短時間焼戻せる場合は、 α 及び γ 兩相の外に Ag_3Al の共存する事をも明かにした。

終りに臨み、本研究中、終始御懇篤なる御指導を賜はりたる、宇野教授並に平田助教授に厚く感謝の意を表す。尙、水銀焼入に就て特に御便宜を與へられたる、佐々木教授、又Photometry curveに就て御好意を賜つた阪大仁田教授及び其の測定の勞を煩はしたる同教室渡邊得之助氏、並に試料の分析に就て御盡力を賜つた造幣局小松原博士及び分析の勞を執られたる近内權一氏等に對し茲に深甚なる謝意を表す。

（第八回當所秋季講演會報告中より）

16) 前 出

17) 前 出

* 印の溶解度曲線は大日方及び荻谷兩氏の結果とよく一致してゐる。